

51

Int. Cl.:

C 08 f, 3/66

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

39 b 4, 3/66

1.12.08

10

11

21

22

45

Offenlegungsschrift 2 334 530

Aktenzeichen: P 23 34 530.4-44

Anmeldetag: 6. Juli 1973

Offenlegungstag: 24. Januar 1974

Ausstellungspriorität: —

57

Unionspriorität

58

Datum: 6. Juli 1972

8. März 1973

59

Land: Japan

61

Aktenzeichen: 67965-72

27275-73

64

Bezeichnung: Dextran-Alkylmethacrylat-Pfropfmasse und Verfahren zu ihrer Herstellung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Karme Fine Chemical Co., Ltd., Nagoya (Japan)

Vertreter gem. § 16 PatG: Wiegand, E., Dr.; Niemann, W., Dipl.-Ing.;
Kohler, M., Dipl.-Chem. Dr.; Gernhardt, C., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte,
8000 München u. 2000 Hamburg

72

Als Erfinder benannt: Kamiya, Sadayoshi; Yamamoto, Tokihiko; Onishi, Yasuhiko;
Hokkoku, Shusaburo; Nagoya (Japan)

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

vgl. Ber. - L. 15/74

DT 2334530

DR. E. WIEGAND DIPL.-ING. W. NIEMANN
 DR. M. KOHLER DIPL.-ING. C. GERNHARDT
 MÜNCHEN HAMBURG

TELEFON: 55 54 76
 TELEGRAMME: KARPATENT

8000 MÜNCHEN 15,
 NUSSBAUMSTRASSE 10

8. Juli 1973

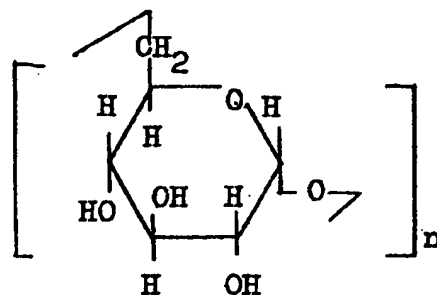
2334530

W 41 707/73

Karme Fine Chemical Company, Ltd.
 Nagoya (Japan)

Dextran-Alkylmethacrylat-Pfropfmasse und Verfahren zu
 ihrer Herstellung

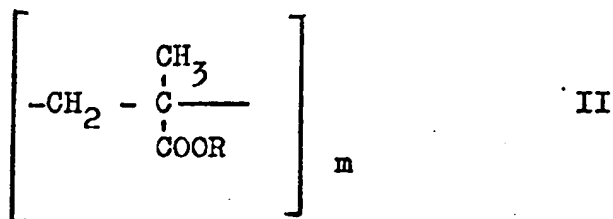
Die Erfindung betrifft eine neue, in Wasser und Aceton unlösliche Dextran-Alkylmethacrylat-Pfropfmasse oder -Pfropfmischpolymerisat, die Formkörper mit einer ausgezeichneten Verformbarkeit, ausgezeichneten Oberflächenbenetzungseigenschaften und einer ausgezeichneten Transparenz liefert; sie betrifft insbesondere eine Dextran-Alkylmethacrylat-Pfropfmasse, die im wesentlichen besteht aus einer Dextraneinheit der folgenden Formel



I

309884/1187

in der n eine ganze Zahl von 5 bis 150 000, vorzugsweise von 10 bis 50 000 bedeutet, und einer Poly(alkylmethacrylat)-Einheit der folgenden Formel



in der m eine ganze Zahl von 50 bis 200 000 und R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten,

sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Pfröpfmasse.

Eine Pfröpfmasse, die durch Umsetzung von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Cellulose oder Stärke eines solchen Typs, bei dem die Einheiten des Glucosebestandteils hauptsächlich in der 1,4-Stellung aneinander gebunden sind, erhalten wird, ist bereits bekannt. Da jedoch Formkörper aus der Cellulose-Methacrylmonomer-Pfröpfmasse hinsichtlich ihrer Benetzungseigenschaften und Transparenz nicht zufriedenstellend sind, ist deren Verwendbarkeit stark eingeschränkt. Außerdem sind Formkörper aus der Stärke-Methacrylmonomer-Pfröpfmasse spröde und weisen Defekte in bezug auf Festigkeit und Viskoelastizität auf. Auch besitzen sie schlechte Benetzungseigenschaften und die Verwendbarkeit der Masse ist stark beschränkt. Auch sind bereits eine Pfröpfmasse aus Acrylsäure und einem 4-β-Hydroxyäthylsulfon-2-aminoanisoläther eines Dextrans des Typs, bei dem die Einheiten des Glucosebestandteils in der α-1,6-Stellung miteinander verbunden sind, wie in der Formel I dargestellt, eine Pfröpfmasse aus Polyacrylhydrazid und dem oben angegebenen Dextran und eine Pfröpfmasse aus dem oben angegebenen Dextran und Polyacrylhydroxaminsäure bereits beschrieben worden (vgl. A.D. Virmik, O.P. Laletina, M.A. Penenzhik, K.P. Khomiakov, Z.A. Rogovin und G. Ya. Rosenberg in

"High-Molecular Compounds", A. 10, 362 (1968)). Da diese Pfropfmasse, wie in dem obigen Artikel angegeben, wasserlöslich ist, ist ihre Verwendbarkeit stark eingeschränkt.

Es wurde nun gefunden, daß eine neue Dextran-Alkylmethacrylat-Pfropfmasse, bestehend aus den oben beschriebenen Einheiten der Formel I und II, leicht hergestellt werden kann und daß diese Masse Formkörper mit überlegenen Oberflächenbenetzungseigenschaften und einer überlegenen Transparenz liefert, eine verbesserte Verformbarkeit, die sie auf dem Gebiet der Herstellung von Kontaktlinsen oder von künstlichen Organen geeignet macht, und eine überlegene Wasserbeständigkeit und Beständigkeit gegenüber Körperflüssigkeiten aufweist und frei von einer Wechselwirkung mit lebenden Geweben ist. Es wurde ferner gefunden, daß die daraus resultierende Masse eine überlegene Verformbarkeit aufweist, die sich durch die Biegefestigkeit, die Menge der Biegung und den Vikat-Erweichungspunkt, die Zugfestigkeit, die Oberflächenbenetzbarkeit und Transparenz äußert, und in Wasser und Aceton unlöslich ist.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, einen neuen Dextran-Alkylmethacrylat-Pfropfmasse sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Masse anzugeben. Weitere Ziele, Merkmale und Vorteile der Erfindung gehen aus der folgenden Beschreibung hervor.

Die Dextran-Alkylmethacrylat-Pfropfmasse der Erfindung, die im wesentlichen aus Dextraneinheiten der oben angegebenen Formeln I und II besteht, kann hergestellt werden durch Umsetzung von Dextran mit einem Alkylmethacrylat mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe in Gegenwart eines Redoxkatalysators in Abwesenheit von molekularem Sauerstoff. Diese Pfropfpolymerisationsreaktion kann entweder in Lösung, in Emulsion oder in Suspension durchgeführt werden. Ein Teil oder der gesamte Redoxkatalysator kann durch einen Peroxydkatalysator oder einen Diazoverbindungskatalysator ersetzt

werden. Gewünschtenfalls kann die Verwendung der Katalysatorverbindung weggelassen werden und die Materialien können unter Suspendier- oder Emulgierbedingungen durch Wärme polymerisiert werden. Die Verwendung der Katalysatorverbindung kann weggelassen werden und es wird Ozon in eine wäßrige Lösung von Dextran eingeführt, anschließend wird das Reaktionssystem erhitzt und das oxydierte Dextran wird unter Suspendier- oder Emulgierbedingungen mit einem Alkylmethacrylat pfropfpolymerisiert. Außerdem ist es auch möglich, die Materialien in Lösung unter Anwendung von aktinischer Strahlung, wie Gamma-Strahlung, Röntgen-Strahlung, Elektronenstrahlung oder ultravioletter Strahlung, zu polymerisieren. Wenn die Pfropfpolymerisation unter Verwendung eines Redoxkatalysators durchgeführt wird, kann die Lösungspolymerisation unter Verwendung eines Lösungsmittels, wie z.B. Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxyd, durchgeführt werden, das sowohl das Dextran als auch das Alkylmethacrylat löst. Alternativ können die Materialien in Emulsion in Gegenwart eines basischen, neutralen oder sauren oberflächenaktiven Mittels, vorzugsweise eines neutralen oberflächenaktiven Mittels, wie z.B. der höheren Alkyläther von Polyäthylenglykol, in einem wäßrigen Medium polymerisiert werden. Sie können auch unter Weglassung der Verwendung der oberflächenaktiven Mittel in Suspension polymerisiert werden. Zu diesem Zeitpunkt setzt die Anwesenheit von molekularem Sauerstoff die Aktivität des Redoxkatalysators herab und deshalb wird die Umsetzung zweckmäßig durchgeführt nach dem Spülen des flüssigen Reaktionsmediums und der Reaktionszone mit Stickstoff. Der pH-Wert des Reaktionssystems beträgt unter sauren Bedingungen nicht mehr als 6, vorzugsweise nicht mehr als 3. Es ist nicht erforderlich, zusammen mit dem Redoxkatalysator eine reduzierende Komponente zu verwenden und als Redoxkatalysator kann vorzugsweise eine tetravalente Cerverbindung oder eine pentavalente Vanadinverbindung verwendet werden. Beispiele für derartige Cerverbindungen sind Cerammoniumnitrat, Cersulfat, Cerammoniumsulfat, Cernitrat und Cerammonumpyrophosphat. Außerdem kann

309884/1187

eine Verbindung, wie Cerhydroxyd, verwendet werden, die in der Lage ist, unter sauren Bedingungen während der Polymerisationsreaktion die oben angegebenen Verbindungen zu bilden. Ein Beispiel für die oben angegebene Vanadinverbindung ist Vanadinsäure. Die Umsetzung kann bei Raumtemperatur durchgeführt werden, wobei im allgemeinen Temperaturen innerhalb eines Bereiches von 0 bis 75°C angewendet werden.

Wenn ein Peroxydkatalysator oder ein Diazoverbindungskatalysator anstelle des Redoxkatalysators verwendet wird, führt die Anwesenheit von molekularem Sauerstoff nicht zu irgendeinem Nachteil und es können Temperaturen innerhalb des Bereiches von Raumtemperatur bis 100°C angewendet werden. Spezifische Beispiele für diese Katalysatoren sind Persäuren, wie Wasserstoffperoxyd, Perschwefelsäure, Peressigsäure oder Perbenzoesäure, Alkylhydro- oder Dialkylperoxyde mit einer C₁-C₄-Alkylgruppe, wie tert.-Butylhydroperoxyd, Methylhydroperoxyd, Diisopropylperoxyd oder Di-tert.-butylperoxyd, und spezifische Beispiele für Azoverbindungen sind Benzoldiazoniumchlorid, N-Nitrosoacetanilid oder Diazothioäther.

Wenn eine aktinische Strahlung angewendet wird, wird seine Anwendung bei Raumtemperatur unter solchen Bedingungen durchgeführt, die einen innigen Kontakt von Dextran mit dem Alkylmethacrylat gewährleisten. Die Strahlung kann vor dem Kontakt mit dem Alkylmethacrylat auf das Dextran angewendet werden. Wenn ein Katalysator verwendet wird, können die Konzentrationen an Dextran, Alkylmethacrylat und Katalysator, bezogen auf das Gesamtvolumen des Reaktionssystems, frei variiert werden. Die bevorzugte Dextrankonzentration beträgt beispielsweise 0,6 bis 20 Gew./Vol.-%, die Konzentration an Methacrylat beträgt vorzugsweise 1 bis 30 Gew./Vol.-% und die Katalysatorkonzentration beträgt vorzugsweise 5,5 x 10⁻³ bis 11 x 10⁻¹ Mol/l.

Wenn ein Redoxkatalysator verwendet wird, kann er nach der Umsetzung unter Verwendung eines Desaktivierungsmittels, wie Hydrochinon, Natriumsulfat oder Eisen(II)sulfat, deaktiviert werden. Wenn die Pfropfpolymerisation unter Verwendung eines Katalysators durchgeführt wird, wird das Reaktionsprodukt unter Verwendung eines Alkohols ausgefällt und der dabei erhaltene Niederschlag wird mit heißem Wasser behandelt, um das nicht-umgesetzte Dextran zu entfernen. Das als Nebenprodukt erhaltene Polymethacrylat kann mit einem Lösungsmittel, wie Aceton, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Äthylacetat oder Chloroform, entfernt werden.

Beispiele für die Alkylgruppe des Alkylmethacrylats sind Methyl, Äthyl, Propyl und Butyl, wobei Methyl besonders bevorzugt ist.

Das Verhältnis der Einheit der Formel I zu der Einheit der Formel II in der Dextran-Alkylmethacrylat-Pfropfmasse kann frei gewählt werden. Das Verhältnis der Einheit der Formel II zu der Einheit der Formel I beträgt vorzugsweise 50 bis 3000 Gew.-%.

Die erfindungsgemäße Dextran-Alkylmethacrylat-Pfropfmasse ist in Wasser und Aceton bei 25°C unlöslich. Im Hinblick auf die Tatsache, daß Dextran in Wasser bei 25°C löslich ist und daß Poly(alkylmethacrylat) in Aceton bei 25°C löslich ist, ist es klar, daß die Dextran-Alkylmethacrylat-Pfropfmasse oder das -Pfropfmischpolymerisat der Erfindung keine Mischung aus Dextran und Poly(alkylmethacrylat) darstellt. Außerdem hat die erfindungsgemäße Dextran-Alkylmethacrylat-Pfropfmasse einen Glasumwandlungspunkt und einen Anfangserweichungspunkt, wie sie Dextran nicht besitzt. Diese Glasumwandlungstemperatur liegt weit höher als diejenige von Poly(alkylmethacrylat). Wenn beispielsweise ein Dextran/Methylmethacrylat-Mischpolymerisat, wie es in dem weiter unten folgenden Beispiels 1 be-

schrieben ist, durch thermische Differentialanalyse untersucht wird, so zeigt sich, daß sein Glasumwandlungspunkt bei 180°C auftritt und daß bei etwa 275°C eine deutliche Erweichung (endotherme Reaktion) auftritt. Andererseits zeigt die thermische Differentialanalyse von Dextran mit einer grundmolaren Viskositätszahl von 0,222, daß es keinen Glasumwandlungspunkt und keinen Anfangserweichungspunkt aufweist, sondern lediglich durch Wärme zersetzt wird. Außerdem zeigt die thermische Differentialanalyse von Poly(methylmethacrylat) allein, das durch Abtrennung von dem Mischpolymerisat des Beispiels 1 erhalten wird, daß sein Glasumwandlungspunkt bei 130°C auftritt und daß es bei 270°C zu erweichen beginnt. Die Ergebnisse dieser Analysen sind in der folgenden Tabelle I angegeben.

Tabelle I

	<u>Glasumwandlungs-</u> <u>punkt (°C)</u>	<u>beginnender Erwei-</u> <u>chungspunkt (°C)</u>
Dextran/Methylmethacrylat-		
Mischpolymerisat	180	275
Poly(methylmethacrylat)	130	270
Dextran	-	-

Die Fig. 1 der beiliegenden Zeichnungen zeigt die Infrarotspektren der erfindungsgemäßen Dextran-Methylmethacrylat-Pfropfmasse, von Dextran und Poly(methylmethacrylat). Die Kurve 1 bezieht sich auf Dextran, die Kurve 2 auf Poly(methylmethacrylat) und die Kurve 3 auf die Dextran-Methylmethacrylat-Pfropfmasse.

Wie die beiliegende Fig. 1 zeigt, treten in der erfindungsgemäßen Pfropfmasse in der Nähe von 3410 cm^{-1} eine Absorption A_1 , die einer Absorption A_3 entspricht, die der Streckschwingung von -OH von Dextran zuzuschreiben ist, in der Nähe von 1725 cm^{-1} eine Absorption B_1 , die einer Absorption B_2 entspricht,

die der Carbonylgruppe $>C=O$ des Polymethylmethacrylats zuzuschreiben ist, und in der Nähe von 1000 bis 1150 cm^{-1} eine Absorption C_1 auf, die einer Absorption C_3 entspricht, die dem Pyranosering von Dextran zuzuschreiben ist.

Die erfindungsgemäße Dextran-Alkylmethacrylat-Pfropfmasse weist Löslichkeits- und thermische Eigenschaften auf, die von denjenigen von Dextran und Poly(alkylmethacrylat) verschieden sind, und außerdem weist sie die oben angegebenen charakteristischen Absorptionsbanden in dem Infrarotabsorptionsspektrum auf. Aus dieser Tatsache geht hervor, daß die erfindungsgemäße Pfropfmasse eine neue Verbindung darstellt, die auf die gleiche Weise pfropfpolymerisiert worden ist wie bei einem Cellulose- oder Stärkemonomeren und einem Acrylmonomeren und sie stellt keine Mischung aus Dextran und Poly(alkylmethacrylat) dar.

Die erfindungsgemäße Dextran-Alkylmethacrylat-Pfropfmasse ist in der Schmelze verformbar und kann in verschiedenen Formen, beispielsweise in Form eines Pulvers, in Form von Körnchen, Pellets, Flocken, Fäden, Filmen, Folien oder Rohren, vorliegen. Außerdem können daraus Formkörper mit solchen Formen hergestellt werden, wie sie für verschiedene Anwendungszwecke eingesetzt werden können. So kann beispielsweise die erfindungsgemäße Masse zu Kontaktlinsen verarbeitet werden, die ausgezeichnete Benetzungseigenschaften und eine ausgezeichnete Transparenz aufweisen. Derartige Kontaktlinsen sind mit Wasser und Tränenflüssigkeit gut benetzbar und sie weisen ein geringes Wasserabsorptionsvermögen wie das übliche Kontaktlinsenmaterial (Poly(methylmethacrylat)-Harz) und mechanische und optische Eigenschaften auf, die denjenigen des Poly(methylmethacrylat)-Harzes ähneln. Daraus kann somit eine Kontaktlinse hergestellt werden, die auch von solchen Personen getragen werden kann, welche die üblichen Kontaktlinsen nicht vertragen, Wärmegefühle bekommen, blutunterlaufene Augen bekommen und unter einer verschleierte Sicht mit

den üblichen Kontaktlinsen leiden.

Bei der Verformung der erfindungsgemäßen Ppropfmasse zu einer Kontaktlinse wird die Ppropfmasse in eine Form gebracht und erhitzt und durch Pressen der Form unter Verwendung einer Preßvorrichtung wird sie zu einer Folie oder einem Stab verformt. Die zu diesem Zeitpunkt angewendete Erhitzungstemperatur beträgt vorzugsweise 170 bis 230°C und der angewendete Druck beträgt vorzugsweise 50 bis 150 kg/cm². Die erfindungsgemäße Ppropfmasse mit einer großen Aufppropfrate wird vorzugsweise bei einer hohen Temperatur und bei einem niedrigen Druck verformt. Anschließend wird unter kontinuierlichem Pressen die Form allmählich abgekühlt, indem man kaltes Wasser darüberlaufen läßt, und wenn die Temperatur der Form unter 50°C absinkt, wird die Form aus der Preßvorrichtung herausgenommen und geöffnet. Der so erhaltene Formkörper wird auf eine geeignete Größe und Dicke zugeschnitten und poliert und auf einer Kegelradmaschine zu einer Kontaktlinse verarbeitet.

Außerdem kann die erfindungsgemäße Ppropfmasse zu künstlichen Organen, wie z.B. künstlichen Blutgefäßen, künstlichen Knochen, künstlichen Nieren, künstlichen Hornhäuten oder künstlichen Zähnen oder Komponenten dieser Organe, verarbeitet werden. Außerdem kann die erfindungsgemäße Ppropfmasse wie im Falle der bekannten Cellulose-Acryl-Ppropfmasse oder der bekannten Stärke-Acryl-Ppropfmasse als Verdünnungsmittel oder Träger für pharmazeutisch wirksame Zusätze, als Ausflockungsmittel (oder Ausfällungsmittel) oder als Klebstoff verwendet werden. Die Art der Formgebung kann frei gewählt werden, so kann beispielsweise ein Wärme- und Druckformverfahren, ein Schmelzextrusionsverfahren, ein Spritzformverfahren oder ein Gießformverfahren angewendet werden.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf be-

schränkt zu sein. Die in diesen Beispielen und Vergleichsbeispielen angegebenen verschiedenen Eigenschaften wurden nach den folgenden Verfahren bestimmt:

1.) Aufpfropfungsrate: Die Aufpfropfungsrate wird durch die folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\text{Aufpfropfungsrate} = \frac{\text{Menge des aufgepfropften Monomeren}}{\text{Menge Dextran}} \times 100 (\%)$$

2.) Verfahren zur Abtrennung von Poly(alkylmethacrylat) von der Pfropfmasse und Messung seines Polymerisationsgrades:

a) Abtrennungsverfahren: Die Pfropfmasse wird 2 Stunden lang in 72 %iger H_2SO_4 auf 30°C erwärmt. Es wird Wasser zugegeben, bis die Konzentration der H_2SO_4 2 % beträgt und dann wird 40 Minuten lang gekocht. Der Feststoff wird durch Filtrieren gesammelt. Er wird dann in Aceton gelöst und filtriert. Zu dem dabei erhaltenen Filtrat wird Methanol zugegeben unter Bildung eines Niederschlages. Der Niederschlag wird in einem Vakuumtrockner bei 40 bis 50°C getrocknet.

b) Bestimmung des Polymerisationsgrades: Das abgetrennte und gereinigte Poly(alkylmethacrylat) wird in einem Lösungsmittel gelöst und seine grundmolare Viskositätszahl (Intrinsic-Viskosität) wird unter Verwendung eines Ostwald-Viskosimeters gemessen. Sein Molekulargewicht wird unter Anwendung der folgenden Gleichung errechnet und aus dem dabei erhaltenen Ergebnis wird der Polymerisationsgrad ermittelt:

$$[\eta] = k \cdot M^\alpha$$

$[\eta]$ = grundmolare Viskositätszahl

M = Molekulargewicht

k und α = Konstanten, wie nachfolgend angegeben.

Poly(methylmethacrylat): $k = 0,96 \times 10^{-4}$

$\alpha = 0,69$

Lösungsmittel = Aceton

Temperatur = 25°C

Poly(äthylmethacrylat): $k = 0,283 \times 10^{-4}$

$\alpha = 0,79$

Lösungsmittel = Methyläthylketon

Temperatur = 23°C

Poly(n-butylmethacrylat): $k = 0,99 \times 10^{-4}$

$\alpha = 0,67$

Lösungsmittel = Dioxan

Temperatur = 25°C

Poly(isobutylmethacrylat): $k = 0,861 \times 10^{-4}$

$\alpha = 0,70$

Lösungsmittel = Methyläthylketon

Temperatur = 25°C .

Aus dem dabei erhaltenen Molekulargewicht M wurde auf der Basis der folgenden Gleichung der Polymerisationsgrad (\underline{m} in der Formel (II)) errechnet.

$\underline{m} = M/\text{Molekulargewicht des Alkylmethacrylat-Monomeren.}$

3.) Zugfestigkeit, Biegefestigkeit, Kontaktwinkel und Wasserabsorption: _ _ _ _ _

a) Probe: eine 1 mm dicke Folie wurde unter Druck bei 200°C geformt;

b) Zugfestigkeit (kg/cm^2): es wurde eine rechtwinklige Probe einer Breite von 12,7 mm verwendet und die Zugfestigkeit wurde unter Verwendung eines Autograph IM 500 gemessen. Die Testgeschwindigkeit betrug 5 mm/Min. und die Testtemperatur betrug 23°C . Der Abstand zwischen den Einspannungen wurde bei 50 mm gehalten.

c) Biegefestigkeit (kg/mm^2): sie wurde gemessen unter Verwen-

2334530

dung eines Autograph IM 500. Es wurde eine 3 cm breite, 1 mm dicke und 10 cm lange Probe verwendet. Beide Enden in Längsrichtung der Probe wurden auf einer Unterlage aufgelegt unter Überspannung einer Strecke von 5 cm. Auf das Zentrum der Probe wurde eine Belastung einwirken gelassen und die Belastung (Pkg) beim Bruch oder die maximale Belastung wurde gemessen. Die Biegefestigkeit wurde aus der folgenden Gleichung errechnet:

$$\text{Biegefestigkeit} = 2,5 \times P.$$

d) Kontaktwinkel: Unter Verwendung einer rechtwinkligen Meßvorrichtung (Kontaktwinkel-Meßapparatur der Firma Kyowa Kagaku Company) wurde mittels einer Mikrospritze ein Wassertropfen (etwa 0,02 mm) hergestellt und vorsichtig mit der Oberfläche der Probe in Kontakt gebracht. 30 Sekunden nach dem Kontakt wurde der Wassertropfen photographiert und es wurden die Größen h und x , wie in der Fig. 2 der beiliegenden Zeichnungen gezeigt, gemessen. Der Kontaktwinkel (θ) wurde aus der folgenden Gleichung errechnet, die Meßtemperatur betrug 20°C:

$$\theta = 2 \tan^{-1} h/x.$$

e) Wasserabsorption (%): Eine 25 mm x 7,5 mm große Probe wurde 24 Stunden lang an der Luft bei 50°C getrocknet und dann abkühlen gelassen. Nach dem Wiegen wurde die Probe 24 Stunden lang in destilliertem Wasser bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Probe wurde dann aus dem Wasser herausgenommen und mit einem Tuch leicht abgewischt und es wurde ihr Gewicht bestimmt. Aus der Gewichts Differenz wurde die Wasseraufnahme bestimmt.

f) Vikat-Erweichungspunkt: Unter Verwendung einer Nadelein-dringungs-Erweichungspunkt-Testvorrichtung wurde eine Stahlnadel (Oberflächengröße 1 mm²) mit einer flachen Spitze mit

309884/1187

einem Durchmesser von 1,13 mm senkrecht auf die Oberfläche einer Probe (Oberflächengröße 1 cm^2 , Dicke 3 mm) aufgesetzt und unter Ausübung einer Kraft von 5 kg auf diese Nadel wurde die Temperatur bei konstanter Temperatur des Gefäßes mit einer Geschwindigkeit von 50°C pro Stunde erhöht. Wenn die Nadel bis zu einer Tiefe von 1 mm in die Probe eingedrungen war, wurde die Temperatur gemessen.

g) Löslichkeit: Die Löslichkeit einer pulverförmigen Probe (nicht verarbeitet) in Wasser und Aceton wurde bei 25°C gemessen.

Beispiel 1

2 g Dextran mit einem gewichtsdurchschnittlichen Molekulargewicht von 60 000 ($n = 370$) wurden in 55 ml Wasser gelöst und dann wurden 30 ml Methylmethacrylat zugegeben. Unter Rühren wurde die Luft in dem Reaktionsgefäß durch Stickstoffgas vollständig ersetzt. Zu der Lösung wurden 0,06 g Cer-(IV)ammoniumnitrat und 15 ml 0,1 n Salpetersäure zugegeben und die Mischung wurde unter Rühren eine Stunde lang bei 30°C umgesetzt. Dann wurden 3,6 ml einer 1 %igen wäßrigen Hydrochinonlösung zum Abstoppen der Reaktion zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Bildung eines Niederschlages in Methanol gegossen. Der Niederschlag wurde mit heißem Wasser gründlich gewaschen, zentrifugiert und unter vermindertem Druck bei 50°C getrocknet.

Das dabei erhaltene rohe Dextran/Methylmethacrylat-Mischpolymerisat wurde in einen Soxhlet-Extraktor eingeführt und 30 Stunden lang unter Verwendung von Aceton kontinuierlich extrahiert, wobei 7,2 g eines gereinigten Dextran/Methylmethacrylat-Mischpolymerisats erhalten wurden. Die Aufpfropfungsrate betrug 456 % und der Polymerisationsgrad des Poly(methylmethacrylats) in dem Mischpolymerisat betrug 2520.

Die Eigenschaften des dabei erhaltenen Produktes wurden mit denjenigen eines Cellulose (durchschnittliches Molekulargewicht 30 000)/Methylmethacrylat-Mischpolymerisats, eines löslichen Stärke (durchschnittliches Molekulargewicht 100 000)/Methylmethacrylat-Mischpolymerisats und eines Dextran/Acrylsäure-Mischpolymerisats verglichen und die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle II angegeben.

Tabelle II

Proben	Zugfestig- keit(kg/cm ²)	Biegefestig- keit(kg/mm ²)	Vikat-Er- weichungs- punkt(°C)	Kontakt- winkel (°)	Wasser- absorp- tion (%)	Löslich- keit in Wasser	Löslich- keit in Aceton
Dextran/Methylmeth- acrylat-Mischpoly- merisat des Beisp.1	420	10,1	99	66	0,85	unlöslich	unlöslich
Cellulose/Methylmeth- acrylat-Mischpoly- merisat*	290	8,0	138	71	0,11	"	"
Stärke/Methylmeth- acrylat-Mischpoly- merisat**	250	2,4	124,5	70	0,37	"	"
Dextran/Acrylsäure- Mischpolymerisat***	-	-	-	-	gelöst	löslich	unlöslich
Dextran****	-	-	-	-	"	"	"
Poly(methylmeth- acrylat)*****	500	8,8	92	72	0,22	unlöslich	löslich

* Aufpflropfungsrate = 405 %, m = 1400
 ** Aufpflropfungsrate = 470 %, m = 8000
 *** Aufpflropfungsrate = 25 %, n = 370
 **** Material des Beispiels 1, n = 370
 ***** von dem Mischpolymerisat des Beispiels 1 abgetrennte Probe, m = 2520

2334530

309884/1187

Beispiel 2

Das Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei diesmal das Ausgangsdextran und die Reaktionsbedingungen wie in der folgenden Tabelle III angegeben variiert wurden. Die Ausbeute, die Aufpfropfungsrate und der Polymerisationsgrad des Poly(methylmethacrylats) in den dabei erhaltenen Mischpolymerisaten sind in der folgenden Tabelle III angegeben.

Tabelle III

Ver- such Nr.	n der Formel II	Dextran- menge (g)	Wasser- menge (ml)	Methylmeth- acrylatmenge (ml)	Cerammo- niumni- tratmenge (g)	Menge an 0,1 n HNO ₃ (ml)	Reak- tions- temp- (°C)	Reak- tions- zeit (Std.)	Aus- beu- te (g)	Auf- pfrop- fungs- rate (%)	m der For- mel II
1	370	2	55	7,5	0,19	15	60	3	2,4	110	1050
2	370	2	55	14	0,15	15	30	1	7,8	680	8100
3	370	2	55	30	0,15	15	30	2	15,5	1400	15500
4	55	2	55	7,5	0,15	15	25	2	2,3	259	460
5	1220	2	55	1,5	0,01	15	60	3	1,8	176	3300
6	3700	2	55	25	0,10	15	30	1	8,5	640	70000

13

- 27 -

2334530

309884/1187

Beispiel 3

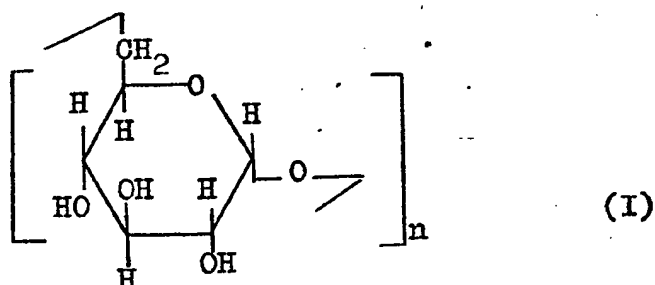
Das in Beispiel 1 erhaltene Dextran/Methylmethacrylat-Mischpolymerisat wurde in eine rostfreie Stahlform gebracht und 6 Minuten lang vorerwärmt, wobei man die Innentemperatur bei 180°C hielt. Dann wurde die Form eine Minute lang bei 100 kg/cm² (gauge) unter Verwendung einer hydraulischen Presse (26 Tonnen, der Firma Toho Press Co., Ltd.) gepreßt und dann wurde die Form durch Überleiten von kaltem Wasser allmählich abgekühlt. Wenn die Temperatur der Form 50°C erreicht hatte, wurde sie aus der Presse herausgenommen und geöffnet.

Die dabei erhaltene Platte wurde unter Verwendung einer mit einer Geschwindigkeit von 2000 UpM rotierenden Drehbank zugeschnitten. Mit der gleichen Rotationsgeschwindigkeit wurde die Oberfläche der Platte konkav und konvex gemacht unter Erzielung einer vorher festgelegten Krümmung. Dann wurde sie in eine Grubenplatte einer Linsenpoliermaschine gelegt und mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 80 UpM an dem unteren Abschnitt und von 10 UpM an dem oberen Abschnitt poliert. Schließlich wurden die Seitenoberflächen der Linse mit einer Kegelradmaschine behandelt zur Herstellung einer Kontaktlinse.

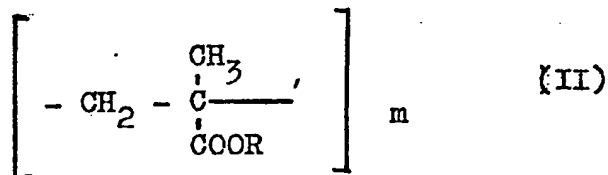
Patentansprüche:

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Dextran-Alkylmethacrylat-Pfropfmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen besteht aus einer Dextran-Einheit der Formel



in der n eine ganze Zahl von 5 bis 150 000 bedeutet, und einer Poly(alkylmethacrylat)-Einheit der Formel

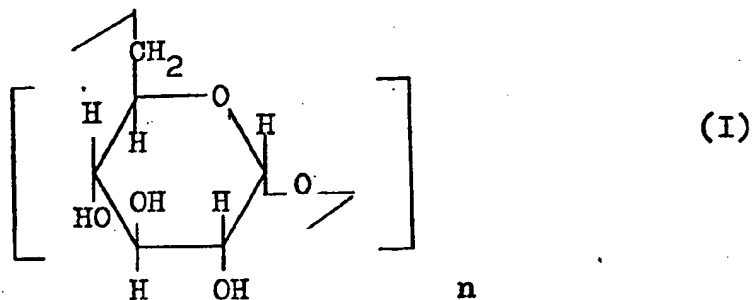


in der m eine ganze Zahl von 50 bis 200 000 und R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten.

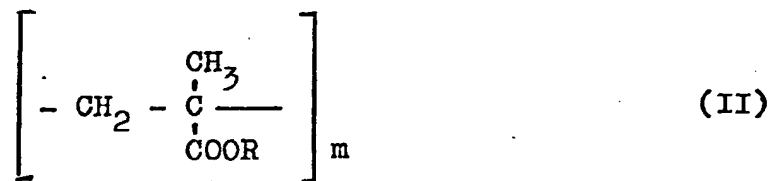
2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Einheit der Formel II zu der Einheit der Formel I 50 bis 3000 Gew.-% beträgt.
3. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Form einer Kontaktlinse hat.
4. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form eines Pulvers, in Form von Körnchen, Pellets, Flocken, Fäden, in Form eines Films, einer Folie oder eines Rohres vorliegt.

5. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Form eines künstlichen Organs hat.

6. Verfahren zur Herstellung einer Dextran-Alkylmethacrylat-Pfropfmasse, die im wesentlichen besteht aus einer Dextran-Einheit der Formel



in der n eine ganze Zahl von 5 bis 150 000 bedeutet, und einer Poly(alkylmethacrylat)-Einheit der Formel



in der m eine ganze Zahl von 50 bis 200 000 und R eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten,

dadurch gekennzeichnet, daß Dextran mit einem Alkylmethacrylat mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe in Gegenwart eines Redoxkatalysators umgesetzt wird.

- . -



309834 / 1187

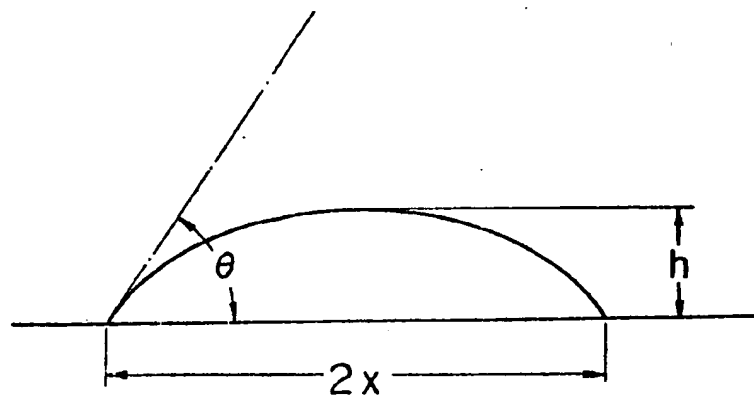


Fig. 2